

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 343 793 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

26.05.2004 Patentblatt 2004/22

(21) Anmeldenummer: **01271091.9**

(22) Anmeldetag: **31.10.2001**

(51) Int Cl.7: **C07F 7/18**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2001/012659

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/050086 (27.06.2002 Gazette 2002/26)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOCYANATOORGANOSILANEN**

METHOD FOR PRODUCING ISOCYANATO-ORGANOSILANES

PROCEDE DE PRODUCTION D'ISOCYANATO-ORGANOSILANES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **21.12.2000 DE 10064086**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.09.2003 Patentblatt 2003/38

(73) Patentinhaber: **Consortium für elektrochemische Industrie GmbH**
81379 München (DE)

(72) Erfinder:

- **KAMMEL, Thomas**
D-81371 München (DE)
- **WINKLER, Rainer**
D-81669 München (DE)
- **PACHALY, Bernd**
D-84561 Mehring (DE)

(74) Vertreter: **Fritz, Helmut, Dr. et al**
Wacker-Chemie GmbH,
Zentralabteilung Patente,
Marken und Lizenzen,
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 064 850 EP-A- 1 010 704
US-A- 3 598 852 US-A- 3 821 218
US-A- 5 886 205

- **KOZYUKOV V P ET AL: "SYNTHESIS OF CARBOFUNCTIONAL ORGANIC SILICON COMPOUNDS CONTAINING ISOCYANATE AND CHLOROFORMIATE GROUPS" JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY OF THE USSR, CONSULTANTS BUREAU, NEW YORK, NY, US, Bd. 38, Mai 1968 (1968-05), Seiten 1133-1138, XP001055478 ISSN: 0022-1279**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 343 793 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilan und bestimmte Isocyanatoorganosilane.

[0002] Es besteht seit geraumer Zeit ein großes Interesse an einer wirtschaftlichen Methode zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen in hohen Ausbeuten und Reinheiten. Die genannten Verbindungen sind von hoher wirtschaftlicher Bedeutung, da sie beispielsweise industriell als Haftvermittler zwischen organischen Polymeren und anorganischen Materialien (sog. adhesion promoter, coupling agents, crosslinker) eingesetzt werden.

[0003] Zur Herstellung werden dabei Verfahren bevorzugt, bei denen von wenig oder gänzlich ungefährlichen Edukten ausgegangen wird, um so die Handhabung und Durchführung zu erleichtern. Bei den bisher eingesetzten Verfahren werden Isocyanatoorganosilane in relativ geringen Mengen in wenig effizienten und teuren Prozessen hergestellt.

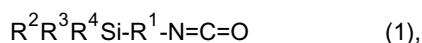
[0004] Beispielsweise werden bei dem in US-A-6,008,396 beschriebenen Verfahren Carbamatoorganosilane in inerten heißen Medien unter Abspaltung von Alkohol in die Isocyanate umgewandelt. Dieser Prozeß kann jedoch nur semi-kontinuierlich betrieben werden, da die Konzentration an Verunreinigungen im Medium bereits nach kurzer Zeit derart ansteigt, daß die Reinheit des gewünschten Produktes signifikant abnimmt.

[0005] Bei dem in der EP-A-1010704 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilanen werden Carbamatoorganosilane thermisch in flüssiger Phase unter Katalyse von Zinn-II-chlorid zu den entsprechenden Isocyanatoorganosilanen gespalten. Nachteilig bei diesem Prozeß ist das sehr aufwendige Verfahren zur Isolierung und Reinigung der gewünschten Produkte, welches zu niedrigen Ausbeuten führt.

[0006] Deshalb wird dieses Verfahren bis heute nicht technisch angewendet.

[0007] Die thermische Spaltung von Carbamatoorganosilanen in der Gasphase unter Normal- oder reduziertem Druck ist bekannt aus EP-A-649850. Die Ausbeuten sind jedoch unbefriedigend.

[0008] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilan der allgemeinen Formel 1



bei dem gasförmiges Carbamatoorganosilan der allgemeinen Formel 2



wobei

R einen einwertigen C_1-C_{10} -Alkylrest,

R^1 einen zweiwertigen C_1-C_6 -Kohlenwasserstoffrest und

R^2 , R^3 und R^4 jeweils einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder i-Propoxyrest bedeuten,

in Anwesenheit eines heterogenen Katalysators auf 300-1000°C erwärmt wird.

[0009] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden hohe Ausbeuten und Selektivitäten erreicht.

[0010] Bei dem Verfahren werden aus den Carbamatoorganosilanen der allgemeinen Formel 2 Alkohole der allgemeinen Formel ROH abgespalten, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Hexanol, Isohexanol, Cyclohexanol und 2-Ethylhexanol. Bevorzugt sind Methanol und Ethanol, besonders bevorzugt Methanol.

[0011] Als Spacer R^1 zwischen der Organosilylgruppe und der Carbamatogruppe können lineare oder verzweigte gesättigte oder ungesättigte C_1-C_6 -Kohlenwasserstoffgruppen eingesetzt werden. Bevorzugt sind Alkylreste, insbesondere lineare Alkylreste besonders bevorzugt werden Methylen, Ethylen und Propylen.

[0012] R^2 , R^3 und R^4 sind vorzugsweise Methyl-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder i-Propoxyreste.

[0013] Nach dem Verfahren können erstmalig Verbindungen der allgemeinen Formel 1, bei denen R^2 , R^3 = Methoxy, R^4 = Methyl und R^1 = Methylen; R^2 = Methoxy, R^3 = Ethoxy, R^4 = Methyl und R^1 = Methylen; R^2 , R^3 = Ethoxy, R^4 = Methoxy und R^1 = Methylen; oder R^2 , R^3 = Methoxy, R^4 = Ethoxy und R^1 = Methylen hergestellt werden. Diese Verbindungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

[0014] Die heterogenen Katalysatoren werden bevorzugt ausgewählt aus Verbindungen von Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Mg, Ca, Ba, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Ni, P, Si, Al, und Mischverbindungen und Metallen Pd, Pt, Co, Rh, Cu, Ag, Au, Zn, Cr, Mo, W, Cd und deren Mischungen und Legierungen. Katalytisch wirksam sind insbesondere Metallsalze, z. B. Acetate, Oxalate, Carbonate oder Sulfate. Bevorzugt sind Molybdän-, Vanadium-, Wolfram und Phosphor- sowie Siliciumoxide oder Mischungen bzw. Mischoxide von diesen, wie Ti_2O_3 , Al_2O_3 , BaO, CaO, MgO, CeO_2 , Cr_2O_3 , ZnO, V_2O_4 , NiO, CuO, Co_3O_4 , $Fe(MoO_4)_3$. Desweiteren sind Aluminosilicate, insbesondere Zeolithe in unterschiedlichen Porengrößen möglich. Auch Metallsalze in Form von Hydroxiden, Nitraten, Tartraten, Citraten, Heteropolysäuren sowie Kohlenstoffmodifikationen, z. B. Graphit, Übergangsmetallnitride sowie -carbide können eingesetzt werden.

[0015] Diese Metalle, Metallverbindungen oder deren Mischungen werden bevorzugt auf Trägermaterialien aufgebracht, z. B. auf Glaswolle, Quarzwolle, Keramiken, oxidischen Massen, wie SiO_2 , Al_2O_3 , Steatit. Als Trägermaterialien können bevorzugt Körper in Form von Kugeln (üblicherweise $d = 3 - 20$ mm), Ringen (üb-

licherweise d außen x h x d_{innen} = 3-9 mm x 3-9 mm x 1-7 mm), Monolithen (übliche sind z. B. l ≈ 5-20 cm, d ≈ 1-5 cm), Zylindern (üblicherweise d = 3-20 mm), Trilobs oder Pillen verwendet werden.

[0016] Das Verfahren wird bevorzugt in einem beheizten Rohr-Reaktor, in einem Schlangen- oder in einem Rohrbündelreaktor durchgeführt. Für die Herstellung dieser Geräte können die üblichen Werkstoffe wie z. B. Quarzglas oder Metalle verwendet werden.

Das gasförmige Carbamatoorganosilan der allgemeinen Formel 2 wird bevorzugt in einem Temperaturbereich von 300-600°C und insbesondere in einem Bereich von 400-500°C unter Katalyse umgesetzt.

[0017] Das Verfahren kann mit oder ohne Trägergas, z. B. Stickstoff, oder Edelgase, wie Argon durchgeführt werden.

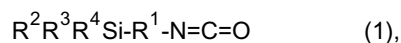
[0018] Das Verfahren wird bevorzugt in einem Druckbereich von 0.01 - 100 bar, besonders bevorzugt bei 0.5 - 10 bar, insbesondere im Bereich von 0.5 - 1.5 bar durchgeführt.

[0019] Das Verfahren kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden.

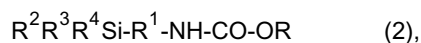
[0020] Durch die hohe Produktreinheit kann das gewünschte Produkt in einem einfachen Destillations-schritt in hoher Reinheit (>97 %) gewonnen werden. Die Bildung, der bei hohen thermischen Belastungen beobachteten sechsgliedrigen Isocyanurate, wird durch das vorliegende Verfahren vermieden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanatoorganosilan der allgemeinen Formel 1



bei dem gasförmiges Carbamatoorganosilan der allgemeinen Formel 2



wobei

R einen einwertigen C₁-C₁₀-Alkylrest,
R¹ einen zweiwertigen C₁-C₆-Kohlenwasserstoffrest und R², R³ und R⁴ jeweils einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy- oder i-Propoxyrest bedeuten,
in Anwesenheit eines heterogenen Katalysators auf 300-1000°C erwärmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem R¹ Methylen, Ethylen oder Propylen bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem R², R³ und R⁴ Methyl-, Methoxy- oder Ethoxyreste bedeuten.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, bei dem die heterogenen Katalysatoren ausgewählt werden aus Verbindungen von Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Mg, Ca, Ba, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Ni, P, Si, Al, und Mischverbindungen und Metallen Pd, Pt, Co, Rh, Cu, Ag, Au, Zn, Cr, Mo, W, Cd und deren Mischungen und Legierungen.

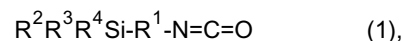
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, bei dem die Umsetzung in einem Pyrolyserohr, in einem Schlangen- oder in einem Rohrbündelreaktor durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, welches kontinuierlich durchgeführt wird.

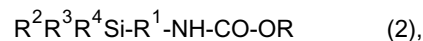
7. Verbindungen der allgemeinen Formel 1 gemäß Anspruch 1, bei denen
R², R³ = Methoxy, R⁴ = Methyl und R¹ = Methylen;
R² = Methoxy, R³ = Ethoxy, R⁴ = Methyl und R¹ = Methylen;
R², R³ = Ethoxy, R⁴ = Methoxy und R¹ = Methylen;
oder
R², R³ = Methoxy, R⁴ = Ethoxy und R¹ = Methylen bedeuten.

Claims

1. Process for preparing isocyanatoorganosilanes of the general formula 1



in which gaseous carbamatoorganosilane of the general formula 2



where

R is a monovalent C₁-C₁₀-alkyl radical,
R¹ is a divalent C₁-C₆ hydrocarbon radical and
R², R³ and R⁴ are in each case a methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, methoxy, ethoxy, n-propoxy or isopropoxy radical,
is heated to 300 - 1000°C in the presence of a heterogeneous catalyst.

2. Process according to Claim 1, in which R¹ is methylene, ethylene or propylene.

3. Process according to Claim 1 or 2, in which R^2 , R^3 and R^4 are methyl, methoxy or ethoxy radicals.

4. Process according to Claims 1 to 3, in which the heterogeneous catalysts are selected from the group comprising compounds of Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Mg, Ca, Ba, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Ni, P, Si, Al and mixed compounds and metals Pd, Pt, Co, Rh, Cu, Ag, Au, Zn, Cr, Mo, W, Cd and mixtures and alloys thereof.

5. Process according to Claims 1 to 4, in which the reaction was carried out in a pyrolysis tube, in a coiled reactor or in a tube-bundle reactor.

6. Process according to Claims 1 to 5, which is carried out continuously.

7. Compound of the general formula 1 according to Claim 1, in which
 $R^2, R^3 = \text{methoxy}, R^4 = \text{methyl and } R^1 = \text{methylene};$
 $R^2 = \text{methoxy}, R^3 = \text{ethoxy}, R^4 = \text{methyl and } R^1 = \text{methylene};$
 $R^2, R^3 = \text{ethoxy}, R^4 = \text{methoxy and } R^1 = \text{methylene};$
 or
 $R^2, R^3 = \text{methoxy}, R^4 = \text{ethoxy and } R^1 = \text{methylene}.$

méthoxy ou éthoxy.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les catalyseurs hétérogènes sont sélectionnés parmi des composés de Sn(I), Sn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(I), Cu(II), Co(I), Co(II), Mg, Ca, Ba, Cr, Mo, Ti, V, W, Ce, Ni, P, Si, Al, et des composés mixtes ainsi que les métaux Pd, Pt, Co, Rh, Cu, Ag, Au, Zn, Cr, Mo, W, Cd et leurs mélanges et alliages.

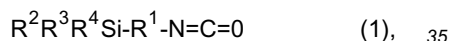
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la réaction est effectuée dans un tube à pyrolyse, dans un réacteur à serpentin ou dans un réacteur à faisceau tubulaire.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui peut être mis en oeuvre en continu.

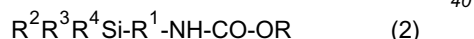
7. Composés de formule générale 1 selon la revendication 1, dans laquelle
 $R^2, R^3 = \text{méthoxy}, R^4 = \text{méthyle et } R^1 = \text{méthylène};$
 $R^2 = \text{méthoxy}, R^3 = \text{éthoxy}, R^4 = \text{méthyle et } R^1 = \text{méthylène};$
 $R^2, R^3 = \text{éthoxy}, R^4 = \text{méthoxy et } R^1 = \text{méthylène};$
 ou
 $R^2, R^3 = \text{méthoxy}, R^4 = \text{éthoxy et } R^1 = \text{méthylène}.$

Revendications

1. Procédé de préparation d'un isocyanato-organosilane de formule générale 1



dans lequel on chauffe à 300-1000°C un carbamatoorganosilane gazeux de formule générale 2



dans laquelle

R représente un radical alkyle en C_1-C_{10} monovalent,

R^1 représente un radical hydrocarboné en C_1-C_6 bivalent et

R^2, R^3 et R^4 représentent, à chaque fois, un radical méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, méthoxy, éthoxy, n-propoxy ou i-propoxy, en présence d'un catalyseur hétérogène.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel R^1 représente méthylène, éthylène ou propylène.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel R^2, R^3 , et R^4 représentent les radicaux méthyle,